



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5 D06M 11/83, D01F 6/38	AI	(11) 国際公開番号 WO 90/10746 (43) 国際公開日 1990年9月20日 (20. 09. 1990)																	
(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00299 (22) 国際出願日 1990年3月7日 (07. 03. 90) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr> <td>特願平1/53903</td> <td>1989年3月8日 (08. 03. 89)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平1/53904</td> <td>1989年3月8日 (08. 03. 89)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平1/184441</td> <td>1989年7月19日 (19. 07. 89)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平1/184442</td> <td>1989年7月19日 (19. 07. 89)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平2/</td> <td>1990年2月23日 (23. 02. 90)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平2/</td> <td>1990年2月27日 (27. 02. 90)</td> <td>JP</td> </tr> </table> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒102 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 荻渡裕義 (NOWATARI, Hiroyoshi) [JP/JP] 〒370-12 群馬県高崎市倉賀野町762-31 Gunma, (JP) 黒田泰男 (KURODA, Yasuo) [JP/JP] 〒379-02 群馬県碓氷郡松井町八城104-3 Gunma, (JP) 毛利 剛 (MOURI, Tsuyoshi) [JP/JP] 〒289-12 千葉県山武郡山武町森1450 Chiba, (JP) 山内勇次 (YAMAUCHI, Yuji) [JP/JP] 〒370-12 群馬県高崎市岩鼻町239 Gunma, (JP)	特願平1/53903	1989年3月8日 (08. 03. 89)	JP	特願平1/53904	1989年3月8日 (08. 03. 89)	JP	特願平1/184441	1989年7月19日 (19. 07. 89)	JP	特願平1/184442	1989年7月19日 (19. 07. 89)	JP	特願平2/	1990年2月23日 (23. 02. 90)	JP	特願平2/	1990年2月27日 (27. 02. 90)	JP	(74) 代理人 弁理士 川口義雄, 外 (KAWAGUCHI, Yoshio et al.) 〒160 東京都新宿区新宿1丁目1番14号 山田ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), KR, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書
特願平1/53903	1989年3月8日 (08. 03. 89)	JP																	
特願平1/53904	1989年3月8日 (08. 03. 89)	JP																	
特願平1/184441	1989年7月19日 (19. 07. 89)	JP																	
特願平1/184442	1989年7月19日 (19. 07. 89)	JP																	
特願平2/	1990年2月23日 (23. 02. 90)	JP																	
特願平2/	1990年2月27日 (27. 02. 90)	JP																	
(54) Title: ANTIBACTERIAL FIBER AND RESIN AND PRODUCTION THEREOF (54) 発明の名称 抗菌性繊維、樹脂及びその製造方法 (57) Abstract <p>This invention relates to: (1) antibacterial polyacrylonitrile or polyester fiber and resin containing 1 to 1,000 ppm, preferably 10 to 1,000 ppm, of silver in the form of silver sulfonate, (2) a method of producing the antibacterial polyacrylonitrile or polyester fiber or resin by reacting polyacrylonitrile or polyester fiber or resin having sulfo and/or sulfonate groups in its structure with a water-soluble silver compound in water, characterized in that said reaction is carried out at a temperature above the glass transition point of the polyacrylonitrile or polyester, (3) a method of producing the antibacterial polyacrylonitrile or polyester fiber or resin characterized by reacting polyacrylonitrile or polyester fiber or resin having sulfo and/or sulfonate groups in its structure with a water-soluble silver compound in water at a temperature above the glass transition point of the polyacrylonitrile or polyester and treating the reaction product with a reducing agent, and (4) antibacterial polyacrylonitrile or polyester fiber and resin produced by the above method (2) or (3).</p>																			

(57) 要約

- (1) 銀スルホネートの形で銀を 1~1000ppm 好ましくは10~1000ppm 含有する抗菌性のポリアクリロニトリル又はポリエステル繊維又は樹脂、
- (2) 構造中にスルホン酸基及び／又はスルホネート基を有するポリアクリロニトリル又はポリエステルの繊維又は樹脂に、水中で水溶性銀化合物を反応させるに際して、ポリアクリロニトリル又はポリエステルのガラス転移温度以上の温度で反応を行うことを特徴とする抗菌性のポリアクリロニトリル又はポリエステルの繊維又は樹脂の製造方法、
- (3) 構造中にスルホン酸基及び／又はスルホネート基を有するポリアクリロニトリル又はポリエステルの繊維又は樹脂に、水中で水溶性銀化合物をポリアクリロニトリル又はポリエステルのガラス転移温度以上の温度で反応させ、次いで還元剤で処理することを特徴とする抗菌性のポリアクリロニトリル又はポリエステルの繊維又は樹脂の製造方法、及び
- (4) 上記 (2)又は(3)の方法で得られる抗菌性のポリアクリロニトリル又はポリエステルの繊維又は樹脂。

情報としての用途のみ  
PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア  
AU オーストラリア  
BB バルバドス  
BE ベルギー  
BF ブルキナ・ファソ  
BG ブルガリア  
BJ ベナン  
BR ブラジル  
CA カナダ  
CF 中央アフリカ共和国  
CG コンゴ  
CH スイス  
CM カメルーン  
DE 西ドイツ

ES スペイン  
FI フィンランド  
FR フランス  
GA ガボン  
GB イギリス  
HU ハンガリー  
IT イタリア  
JP 日本  
KP 朝鮮民主主義人民共和国  
KR 大 民国  
LI リヒテンシュタイン  
LK スリランカ  
LU ルクセンブルグ  
MC モナコ

MG マダガスカル  
ML マリ  
MR モーリタニア  
MW マラウイ  
NL オランダ  
NO ノルウェー  
RO ルーマニア  
SD スーダン  
SE スウェーデン  
SN セネガル  
SU ソビエト連邦  
TD チャード  
TG トーゴ  
US 米国

## 明 細 書

## 抗 菌 性 繊 維、樹 脂 及 び そ の 製 造 方 法

技 術 分 野

本発明は、抗菌性のポリアクリロニトリル又はポリエステル  
の繊維又は樹脂及びポリアクリロニトリル又はポリエステルの  
繊維又は樹脂を加工し抗菌性を付与する方法に関する。

抗菌性の素材は、今日生活の隅々にまで普及し利用されてい  
る。また食肉工場等の食品工業、医療等の現場、医薬品等の製  
造業等においては、不可欠なものとなりつつある。将来的にも  
社会の高齢化と共に、その重要性は益々増大するように考えら  
れる。

背 景 技 術

ポリアクリロニトリルの繊維又は樹脂（以後PANと略す）  
は汎用性の高いものであり、衣類はもちろん、トイレタリー製  
品など生活アミニティー分野においても広く使用されている。  
したがってPANの抗菌加工に関する研究は盛んで、数多くの  
方法が提案されているが、いまだ決定的なものはない。スルホ

ン酸基及び／又はスルホネート基を構造中に有するPANを金属銀、又は銀化合物で処理し、抗菌性を付与する考えは古くから存在し、公知である。しかし銀イオンの反応性が一見速いせいもあり、その反応条件について詳しい検討を加えた文献は見あたらない。その結果、従来の技術ではPANに銀化合物を付着させるに際して、スルホン酸基及び／又はスルホネート基の量を増加させた繊維を使用したり、又はPANの部分加水分解によって繊維中のカルボキシル基の量を増加させたりし、付着させる銀量を多くして初めて、その有効性が証明されるにすぎなかった。一方、ポリエステル繊維及び樹脂（以後PETと略す）も汎用性の高い素材であり衣類はもちろん、色々な産業分野での利用が盛んである。しかしPETについては成形後、表面処理によって素材に抗菌性を付与する効果的な方法がほとんど無く、その技法の開発が長年待ち望まれている。

特開昭52-92000には、主としてPANに抗菌性を付与する方法が記載されているが、銀の有効な濃度範囲は0.1ミリ当量／グラム繊維以上とされており、実施例では0.69ミリ当量／グラム繊維の銀が使用されている。これは繊維あたりそれぞれ重量で1%及び7%と大量の銀を使用したことになる。これは経

済的に見て実用上問題がある。

P A N に抗菌性を付与する場合、従来の技術では繊維を特別な形で製造するとか、前もって加水分解等の処理が必要であった。これらの処理は操作として繁雑であるばかりでなく、繊維の強度、物性に重大な影響を与える。また前述の様に使用される銀の量が多いことも問題である。更に、本発明者等は従来の方法で銀を付着させた P A N について鋭意検討を重ねた結果、これらに付着した銀は不均一であり、とくに金属銀として析出した銀はアグリゲートして、大きな粒子径で存在していることを突き止めた。したがって P A N に付着している銀の表面積が小さいうえに、銀粒子の多くの部分が数回の洗濯で急速に脱落してしまうことが判明した。また付着が不均一なため多量の銀を使用しないと安定した効果が得られないということも判った。

一方、P E T はその構造中に化学的に活性な基をもたない。ただ一部、染色性を改良する目的で、スルホン酸基及び／又はスルホネート基が導入された、構造中にスルホン酸基及び／又はスルホネート基を有するいわゆるカチオン染料可染型ポリエステル繊維又は樹脂（以後 C D P E T と略す）が存在する。しかし繊維及び樹脂の性能を損なわずに導入できるスルホン酸基

及び／又はスルホネート基の量はたいへん少ない。したがって従来の技術で銀イオン又は銀によって繊維又は樹脂の表面処理をすることは実用的な方法としては考慮されておらず、P E Tに抗菌性化合物をねりこんで抗菌性を付与するという制限の多い方法が従来採用されていた。

前述の様に、P E Tには染色性を改良するために、繊維中に少量のスルホン酸基及び／又はスルホネート基を有しているもの（C D P E T）が有るが、それらに従来の方法で銀イオン及び金属銀を付着又は結合させる処理を行っても、銀のほとんどは繊維又は樹脂に付かず、又わずかに付いたとしても、銀の付着状態は不均一であり、銀の表面積が小さく、アグリゲートした銀は洗濯等により簡単に離脱するため、抗菌力も弱く、効果の持続性もほとんど認められない。

#### 発明の開示

本発明者はP A N又はC D P E Tに銀のアグリゲートをさけて、均一に銀を付着又は結合させる方法について、鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

(1) 銀スルホネートの形で銀を 1～1000ppm 好ましくは10～

1000ppm 含有する抗菌性のポリアクリロニトリル又はポリエステル  
の繊維又は樹脂、

(2) 構造中にスルホン酸基及び／又はスルホネート基を有する  
ポリアクリロニトリル又はポリエステルの繊維又は樹脂に、水  
中で水溶性銀化合物を反応させるに際して、ポリアクリロニト  
リル又はポリエステルのガラス転移温度以上の温度で反応を行  
うことを特徴とする抗菌性のポリアクリロニトリル又はポリエ  
ステルの繊維又は樹脂の製造方法、

(3) 構造中にスルホン酸基及び／又はスルホネート基を有する  
ポリアクリロニトリル又はポリエステルの繊維又は樹脂に、水  
中で水溶性銀化合物をポリアクリロニトリル又はポリエステ  
ルのガラス転移温度以上の温度で反応させ、次いで還元剤で処理  
することを特徴とする抗菌性のポリアクリロニトリル又はポリ  
エステルの繊維又は樹脂の製造方法、

(4) ポリアクリロニトリル又はポリエステルの繊維又は樹脂に  
水中で水溶性銀化合物を反応させる際に、水溶液のpHを5以下  
とすることを特徴とする上記(2)又は(3)の製造方法。

(5) 上記(2)、(3)又は(4)の方法で得られる抗菌性のポリアク  
リロニトリル又はポリエステルの繊維又は樹脂、

に関するものである。

本発明で用いるPAN（ポリアクリロニトリル繊維又は樹脂）としては、特別にスルホン酸基及び／又はスルホネート基の量を増加させた繊維又は樹脂の使用も可能であるが、カシミロン、トレロン、エクスラン、ベスロン、ボンネル、カネカロン等のスルホン酸基及び／又はスルホネート基を有する市販のPANで充分である。PANとしては、糸状、布状等の繊維の他にシート状、粉状、粒状等種々の形状の樹脂が使用でき、どのような形状のものでも本発明の方法により処理できる。

これら本発明で用いるPANは、通常、少なくとも60モル%のアクリロニトリルと該アクリロニトリルと共重合可能なビニル基含有不飽和化合物との共重合体からなり、前記(2)、(3)又は(4)の処理を行った場合に1~1000ppm又はそれ以上の銀を付着又は結合することができるスルホン酸基量及び／又はスルホネート基量を有するPANであれば、いずれも使用できる。

本発明で用いるCDPET（構造中にスルホン酸基及び／又はスルホネート基を有するポリエステル繊維又は樹脂）としては、特別にスルホン酸基及び／又はスルホネート基の量を増加させた繊維又は樹脂の使用も可能であるが、普通に市販されて



いるカチオン染料可染型ポリエステル（CDPET）及びそれらの原糸が混紡されているポリエステル布あるいは糸全般が使用され得る。又、樹脂としては、シート状のもの、粉状のもの、粒状のもの等種々の形状のものが使用できる。

CDPETは、通常、主としてテレフタル酸及び／又はフタル酸（誘導体）と多価アルコールとの脱水重縮合反応で得られるポリエステル繊維又は樹脂のうち、構造中にスルホン酸基及び／又はスルホネート基を有するものであり、前記(2)、(3)又は(4)の処理を行った場合に1～1000ppm又はそれ以上の銀を付着又は結合することができるスルホン酸基量及び／又はスルホネート基量を有するCDPETであれば、いずれも使用できる。フタル酸（誘導体）としては、フタル酸、イソフタル酸、パラオキシ安息香酸、2-スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸等が、又、多価アルコールとしては、エチレングリコール、ペンタエリスリトール、オリゴエチレングリコール等が使用されている。

使用される水溶性銀化合物としては、硝酸銀が普通であるが、弗化銀、過塩素酸銀、硫酸銀、乳酸銀、テトラフルオロ硼酸銀、酢酸銀等も使用することができる。

P A N のガラス転移温度は P A N の種類によって異なるが、一般に 60～90℃であり、従って、P A N を用いる場合、反応温度（処理浴温度）を 90℃以上とすれば、P A N のガラス転移温度以上となる。常圧において、処理浴を沸騰させながら反応を行なっても良い。又、加圧下で 100℃以上の温度で反応を行ってもさしつかえない。反応温度は、P A N のガラス転移温度以上であれば特に限定されないが、P A N の特性を損なわないためには、130℃以下であることが好ましく、特にガラス転移温度～100℃が好ましい。

一方、市販されている C D P E T のガラス転移温度は C D P E T の種類によって異なるが、一般に 70～90℃である。従って、C D P E T を用いる場合、一般に反応温度（処理浴温度）を 90℃以上とすれば、C D P E T のガラス転移温度以上となる。常圧において、処理浴を沸騰させながら反応を行っても良い。又、加圧下で 100℃以上の温度で反応を行ってもさしつかえない。反応温度は、C D P E T のガラス転移温度以上であれば特に限定されないが、C D P E T の特性を損なわないためには、200℃以下であることが好ましく、特に 90～140℃が好ましい。

なお、以下の説明においては、PANとCDPETをまとめてCDFRと言う。

本発明方法を実施するには、一般には水溶性の銀化合物の水溶液にCDFRを加え、攪拌しながら加熱して、加えたCDFRのガラス転移温度以上の温度で反応させる。また、銀化合物の水溶液をあらかじめ加熱し、CDFRのガラス転移温度以上の温度とした後に、CDFRを加え反応させてもよい。浴比（CDFR：銀化合物水溶液）は1：10～40（重量比）が適当である。加熱処理時間は特に限定されないが、通常10～60分間行えば十分である。

水溶性銀化合物の使用量は、CDFRに付着又は結合させたい銀の量、CDFRの種類及び反応条件によって決まる。通常市販されているCDFRの場合、CDFRに付着又は結合させたい銀量の1～5倍の銀量になるような量の水溶性銀化合物を使用すればよい。PANを用いる場合、繊維の風合等PANの特性をそこなわないようにするためには、処理後の浴温の管理に注意するのが好ましい。即ち、溶液が60℃を切るまでは、徐冷させるのが望ましい。

上記の方法により、銀スルホネート基を有する本発明の抗菌

性 C D F R を得ることができる。

本発明の銀スルホネート基を有する抗菌性 C D F R は、着色が少なく、日光による変色、洗剤による還元等もほとんどなく、生活衛生分野での応用を考える上で大変有利である。

白地の布など、特に着色が問題になる場合には、pHを調整して、酸性水溶液中で反応させる方が好ましい。pHの調整は、緩衝溶液、酸等を用いて行うことができるが、塩酸など銀と反応して沈殿を生じる化合物の使用は好ましくない。通常は、酢酸、乳酸あるいは酢酸緩衝溶液を用いて、pHを調整する。好ましい pH の範囲は 1～5 である。

酸を単独で用いる場合には、酸濃度は pH により規定される。緩衝溶液の濃度は特に規定されないが通常は、 $0.01 \text{ mol} / \ell$

(酢酸) 程度で十分である。このようにして得られた抗菌性 C D F R は、必要により、更に還元処理することにより銀微粒子が付着した抗菌性 C D F R とすることができる。還元処理を行う場合、還元剤としては比較的還元力の強いものが好ましい。たとえば、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、ブドウ糖—苛性アルカリ、水素化ホウ素ナトリウム等が使用できる。還元剤の好ましくは 0.05～5 重量%の水溶液を、銀スルホネート基を有

する抗菌性 C D F R に対し好ましくは 2～30 重量倍使用し、好ましくは 95～100℃で 5 分以上加熱することにより還元処理を行うことができる。このようにして銀を付けられた本発明の銀スルホネート基を有する抗菌性 C D F R 及び銀微粒子が付着した抗菌性 C D F R は銀の含有濃度が 1～1000ppm、好ましくは 10～1000ppm という低濃度においても十分な抗菌効果を示す。前記のとおり、従来の方法では繊維に抗菌性を付与させるために 1%とか 7%という極めて高い濃度で銀を繊維に含有させる必要があった。これに対して、本発明によれば、意外にも、銀濃度が 1～1000ppm という低濃度にもかかわらず強い抗菌効果を示し、又、洗濯堅牢度も非常に優れている。これは、本発明の抗菌性 C D F R においては、繊維又は樹脂上に銀が均一に付着又は結合しており、又、金属銀として析出した銀はアグリゲートせず、銀が非常に微細な粒子の状態で存在しているためである。

上記本発明の方法に従って還元されて金属銀微粒子となったものは淡黄色であり、黒褐色になってしまう従来技術品に対してこの面からも、本発明の方法により得られる繊維及び樹脂は有利である。

本発明の銀スルホネート基を有する抗菌性 C D F R 及び銀微粒子が付着した淡黄色の抗菌性 C D F R は、カチオン染料により、通常の処方で任意の色調に染色可能である。或いは、C D F R を先ずカチオン染料により常法で染色した後、本発明の方法で抗菌性を付与しても良い。さらには、注意深く含有するハロゲンイオンを除いたカチオン染料を用いて、本発明の方法に従い、染色と同時に抗菌性を付与することもできる。

本発明の抗菌性 C D F R は、銀の濃度が極めて低いにもかかわらず高い抗菌効果を示すので、銀の量を微量用いれば十分であり、従って、人体に何等影響を及ぼさない。又、本発明の抗菌性 C D F R は、有害な微生物に汚染される可能性のあるあらゆる場所に、抗菌性素材として利用できる。例えば、抗菌性 P A N については、バスマット、トイレマット、便座カバー、カーペット、モップ、エアーフィルター、タオル、フキン等を製作することにより、微生物的に清浄に保つことができる。更に、食品の加工又は製造の際に用いる手袋や作業着等にも用いることができる。又、抗菌性 C D P E T については、例えば、手術用白衣、病院のカーテン、病院備えつけのベッド、ソファ、枕カバー、スリッパの裏材、或いはおしめカバー、衛生タ

ンボン等に使用できる。

本発明の抗菌性 C D F R は、そのまま単独で用いてもよく、又、他の繊維との混紡若しくは交織物として布地、ニット製品、又は不織布となし使用することもできる。

#### 発明を実施するための最良の形態

次に具体的に実施例を示して本発明を説明する。しかし本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、抗菌力の試験は普通ブイヨン培地に懸濁させた *Staphylococcus aureus* (スタフィロコッカス アウレウス) あるいは、*Klebsiella pneumoniae* (クレブシーラ プヌモニア) の菌を試験片に付着させ、37℃に18時間保ち、その後試験片に付着している生菌数を数えることにより行った。又、洗濯堅牢度試験は JIS L 0217103 に定められた方法を30回繰り返した試験片の、抗菌効果の測定、原子吸光法による残存銀量の測定によって行った。

#### 実施例 A 1

カシミロン (旭化成製 P A N) 100重量部を硝酸銀 0.126重量部を含む水3000重量部に浸した。加温して沸点にいたらしめ、30分沸騰状態をたもった。つぎに加温をとめそのまま放置し50℃以下に冷えてからカシミロンを取り出した。十分に水洗して

乾燥すると銀—スルホネート基を有するカシミロンがえられた。

#### 抗菌性の評価

上記の方法で得られた処理布 0.2 g を採り、これに *Staphylococcus aureus* ATCC6538P の普通ブイヨン懸濁液（菌数： $8 \times 10^5$  / ml） 0.2 ml を付着させた。これを 37℃ で 18 時間たもった後磷酸塩を含む緩衝生理食塩水 20 ml で抽出した。抽出液を、標準寒天培地に接種して菌数を測定した。その結果本発明による処理布からの抽出液には 18 個 / ml の菌が検出された。一方、銀を含まない無処理の対照布の抽出液は  $9 \times 10^3$  個 / ml の菌を含んでいた。

#### 実施例 A 2

実施例 A 1 において、カシミロンの代りにトレロン（東レ製 PAN） 100 重量部、硝酸銀 0.126 重量部の代りに 0.063 重量部を使用した以外は実施例 A 1 と同様に処理して試験布（処理布）を得た。得られたトレロンを用い実施例 A 1 と同じ方法で抗菌試験を行った結果、抽出液から 35 個 / ml の菌が検出された。一方、銀を含まない無処理の布の抽出液からは  $7 \times 10^3$  の菌が検出された。

#### 実施例 A 3 ～ A 4

実施例 A 1 と同様にして、硝酸銀の量をそれぞれ 0.032 重量



部、0.008重量部に代えた以外は、実施例A1と同様な方法で試験布（処理布）を得、同様に試験を行った。

実施例A1～A4の結果を表A1に示す。

表 A 1

実施例	処理布中の銀量（原子吸光法）	37℃18hr後の菌数
A 1	805ppm	18個／ml
A 2	397ppm	35個／ml
A 3	195ppm	25個／ml
A 4	52ppm	93個／ml

実施例A5～A8

実施例A1～A4で得た銀イオンを含有する布100重量部を、それぞれ水素化硼素ナトリウム0.5重量部を懸濁させた500重量部の水に浸し、加温し30分間煮沸した。次いで、水洗、乾燥して、銀イオンが還元されて金属銀として付着している布を得た。それぞれ実施例A1の場合と同様な方法で評価した。結果を表A2に示す。

表 A 2

実施例	布中の銀量（原子吸光法）	37℃ 18hr後の菌数
A 5 (A 1)	780 ppm	8個 / ml
A 6 (A 2)	367 ppm	25個 / ml
A 7 (A 3)	188 ppm	34個 / ml
A 8 (A 4)	48 ppm	51個 / ml

## 実施例 A 9 ~ A 12

実施例 A 1, A 3, A 5, A 7 で得た銀が付着又は結合している布について、JIS L 0217 103の方法に従い、30回洗濯を繰り返した。それぞれの残存している銀量、実施例 A 1 と同じ方法で行った抗菌試験の結果を表 A 3 に示す。

表 A 3

実施例	布中の銀量（原子吸光法）	37℃ 18hr後の菌数
A 9 (A 1)	713 ppm	25個 / ml
A 10 (A 3)	168 ppm	61個 / ml
A 11 (A 5)	699 ppm	38個 / ml
A 12 (A 7)	162 ppm	30個 / ml

## 実施例 A 13 ~ A 16

実施例 A 1, A 3, A 5, A 7 で得た銀が付着又は結合している布に、実施例 A 1 において *Staphylococcus aureus* の代りに、*Klebsiella pneumoniae* ATCC4352 の普通フイヨン懸濁液 (菌数  $9 \times 10^5$  個 / ml) 0.2 ml を付着させた以外は、実施例 A 1 と同様の方法でそれぞれ抗菌性能を試験した。結果を表 A 4 に示す。なお、銀を含まない無処理の対照布の抽出液には  $1 \times 10^4$  個 / ml の菌を含んでいた。

表 A 4

実施例	処理布中の銀量 (原子吸光法)	37℃ 18hr 後の菌数
A 13 (A 1)	805 ppm	25 個 / ml
A 14 (A 3)	195 ppm	31 個 / ml
A 15 (A 5)	780 ppm	42 個 / ml
A 16 (A 7)	188 ppm	38 個 / ml

## 実施例 A 17

実施例 A 1 において、硝酸銀の代りに乳酸銀 0.124 重量部を用いた他は実施例 A 1 と同様にして試験布を得、抗菌試験を行

なった。結果は実施例 A 1 とほぼ同様であった。

#### 実施例 A 18～A 19

実施例 A 5 において、水素化硼素ナトリウムの代りにヒドロキシルアミン 2.5重量部又はヒドラジン 2.5重量部を用いた以外は実施例 A 5 と同様にして試験布を得、実施例 A 1 と同様にして抗菌試験を行った。結果はいずれの場合も実施例 A 5 とほぼ同様であった。

#### 実施例 A 20

スルホネート基を有するエクスラン（日本エクスラン社製 P A N） 100重量部を、硝酸銀 0.063重量部を含有している 500ppm酢酸水溶液（pH=3.4）2500重量部に浸し、攪拌しながら、100℃に昇温した。120℃で1hr攪拌した後、冷却を行い、充分に水洗し、乾燥して、銀スルホネート基を有するポリアクリロニトリル布を得た。このポリアクリロニトリル布の銀含量は、368ppmであった。

#### 実施例 A 21

実施例 A 20と同様にして、硝酸銀 0.063重量部を含む500ppm酢酸水溶液の代りに硝酸銀 0.063重量部を含む水（pH=6.5）2500重量部を用いて処理を行い、銀スルホネート基を有するポ

リアクリロニトリル布を得た。このポリアクリロニトリル布中の銀含量は、374ppmであった。

実施例 A 20 及び実施例 A 21 で得たポリアクリロニトリル布はいずれも実施例 A 1 ～ A 4 同様の抗菌効果を示した。

#### 実施例 A 22

実施例 A 20 及び実施例 A 21 で得たポリアクリロニトリル布について未処理ポリアクリロニトリル布との色差を色差計を用いて測定した。結果を表 A 5 に示す。

表 A 5

	酢酸濃度 (ppm)	pH	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$
実施例 A 20	500	3.4	-0.10	0.11	0.09
実施例 A 21	0	6.5	-2.02	0.98	3.27

上記、表 A 5 中  $\Delta L$  ,  $\Delta a$  ,  $\Delta b$  はそれぞれ、未処理ポリアクリロニトリル布からの明度の差、色相の差、彩度の差を表わす。

表 A 5 で示した結果から明らかなように、実施例 A 20 で得たポリアクリロニトリル布は色調において未処理ポリアクリロニ

トリル布とほとんど変わらないが、実施例 A 21 で得たポリアク  
リロニトリル布では、未処理ポリアクリロニトリル布に比べ明  
度が減少しており  $\Delta a$  ,  $\Delta b$  共に大きな値となっている。 $\Delta a$   
の値が大きくなることは赤みがかったことを示し、又、 $\Delta b$  の  
値が大きくなることは黄色みがかったことを表わしている。実  
施例 A 20 と A 21 における結果の差は、処理溶液中の pH に起因し  
ており、白色のポリアクリロニトリル布など特に着色が問題と  
なる場合には、pH を調整して酸性水溶液で反応を行うことによ  
り、色調変化のない抗菌性ポリアクリロニトリル布を得ること  
ができる。

#### 実施例 A 23

スルホネート基を有するトレロン（東レ製 PAN） 120 重量  
部を、硝酸銀 0.24 重量部を溶解している水 3600 重量部に浸した。  
徐々に加温して沸騰に至らしめ、30 分保った後、トレロンを取  
り出し水洗した。

次に 3000 重量部の水にカチオン染料カヤクリルライトブルー  
4 G S L 0.4 重量部を溶解し、これに前の工程で硝酸銀溶液で  
処理したトレロンを再び浸した。10% 酢酸 10 重量部を加えてか  
ら加熱して沸騰させた。20 分保った後 50℃ 以下まで徐冷してか

らトレロンを取り出し、十分に水洗、乾燥すると、銀—スルホネート基を有する青色に染まったトレロンが得られた。

#### 抗菌性の評価

上記の方法で得た処理布約 0.2 g を採り、これに *Klebsiella pneumoniae* ATCC4352 の普通ブイヨン懸濁液（菌数；  $9 \times 10^5$  / ml） 0.2 ml を付着させた。これを 37℃ で 18 時間放置した後、りん酸塩を含む緩衝生理食塩水 20 ml で抽出した。その結果、本発明による処理布からの抽出液には、43 個 / ml の *Klebsiella pneumoniae* が検出された。一方、銀を含まない無処理の対照布の抽出液は  $1 \times 10^4$  個 / ml の菌を含んでいた。

#### 実施例 A 24

スルホネート基を有するトレロン（東レ製 PAN） 120 重量部を先ずカチオン染料カヤクリルレッド GL 0.3 重量部を用い、100℃ で赤色に染めた。尚、浴比は 1 : 30 であった。

次に、赤色に染め上った布を、0.2 重量部の硝酸銀を含む水 1200 重量部に浸し、徐々に加温して沸点で 30 分保った。その後、熱湯で充分洗浄した。

更に、硫酸ヒドロキシルアミンの 0.4% 溶液 1200 重量部中に入れ 30 分間煮沸した。液が 50℃ 以下に冷えてから処理布を取り

出し、充分に水洗し乾燥させた。

このようにして得られた、銀微粒子が付着している赤色の布について、実施例 A 23と同様にして、*Klebsiella pneumoniae* を用いた抗菌性試験を行ったところ、強い効力を示した。

#### 実施例 A 25

実施例 A 1において、カシミロンの代りに、スルホネート基を有するポリアクリロニトリル粒子を用い、他は実施例 A 1と同様にして、処理を行った。得られた粒子状のポリアクリロニトリル樹脂は、実施例 A 1同様の抗菌効果を示した。

#### 実施例 B 1

スルホネート基を有するカチオン染料可染型ポリエステル布（標準染色温度：120℃）100重量部を、硝酸銀0.18重量部を含有している沸騰水3000重量部に浸しこの状態を30分保った。放冷後処理布を取り出し、よく洗浄し、乾燥させると銀スルホネート基を有するポリエステル布が得られた。このカチオン可染型ポリエステル布について、原子吸光法によって銀含量を測定したところ、840ppmの銀が認められた。

#### 抗菌性の評価

上記の方法で得た処理布 0.2 g を採り、*Staphylococcus*



*aureus* ATCC6583Pの普通ブイヨン懸濁液（菌数  $8 \times 10^5$  個 / ml）0.2 mlを付着させる。これを37℃に18時間保った後りん酸を含む緩衝生理食塩水20mlで抽出した。この抽出液を標準寒天培地に接種して菌数を測定した。その結果本発明による処理布からの抽出液には120個 / mlの菌が検出された。一方銀を含まない無処理の対照布の抽出液は  $6 \times 10^8$  個 / mlの菌を含んでいた。

#### 実施例 B 2 ～ B 4

実施例 B 1 において、反応液中の硝酸銀の量を0.18重量部の代りに0.09重量部、0.045重量部、0.01重量部とした以外は、実施例 B 1 と同様にして、それぞれの濃度の銀を含有している処理布を得た。それらを実施例 B 1 と同様の方法で評価した。結果を表 B 1 に示す。

表 B 1

実施例	処理布中の銀量（原子吸光法）	37℃ 18hr後の菌数
B 1	840 ppm	120 個 / ml
B 2	414 ppm	95 個 / ml
B 3	193 ppm	145 個 / ml
B 4	67 ppm	135 個 / ml

## 実施例 B 5 ～ B 8

実施例 B 1 ～ B 4 で得た銀イオンを含有する布 100重量部を、それぞれヒドロキシルアミン 0.5%水溶液 500重量部に浸し、30分間煮沸した。その後、水洗、乾燥して、銀イオンが還元され金属銀として付着している処理布を得た。それぞれを実施例 B 1 の場合と同様な方法で評価した。結果を表 B 2 に示す。

表 B 2

実施例	処理布中の銀量（原子吸光法）	37℃ 18hr後の菌数
B 5 (B 1)	823 ppm	85個 / ml
B 6 (B 2)	400 ppm	120個 / ml
B 7 (B 3)	195 ppm	9.8個 / ml
B 8 (B 4)	57 ppm	160個 / ml

## 実施例 B 9 ～ B 12

実施例 B 1, B 3, B 5, B 7 で得た試験片について、JIS L 0217 103の方法にしたがって30回洗濯を繰り返した。その結果得られたサンプルについて、実施例 B 1 と同様な方法で、銀量測定、抗菌力の評価を行った。結果を表 B 3 に示す。

表 B 3

実施例	サンプル中の銀量（原子吸光法）	37℃ 18hr後の菌数
B 9 (B1)	780 ppm	115個 / ml
B 10 (B3)	177 ppm	156個 / ml
B 11 (B5)	764 ppm	98個 / ml
B 12 (B7)	180 ppm	135個 / ml

## 実施例 B 13～B 16

実施例 B 1, B 3, B 5, B 7 で得られた処理布に、  
*Staphylococcus aureus* の代りに *Klebsiella pneumoniae* ATCC  
 4352 の普通ブイヨン懸濁液（菌数  $9 \times 10^5$  個 / ml） 0.2 ml を付  
 着させた以外は、実施例 B 1 と同様の方法で抗菌性能を試験し  
 た。銀を含まない無処理の対照布の抽出液は  $8 \times 10^8$  個 / ml の  
 菌を含んでいた。結果を表 B 4 に示す。

表 B 4

実施例	処理布中の銀量（原子吸光法）	37℃ 18hr後の菌数
B 13 (B1)	840 ppm	93個 / ml
B 14 (B3)	193 ppm	150個 / ml
B 15 (B5)	823 ppm	100個 / ml
B 16 (B7)	195 ppm	142個 / ml

## 実施例 B 17

実施例 B 1 において、硝酸銀の代りに乳酸銀 0.17 重量部を用いた他は実施例 B 1 と同様にして試験片を得、抗菌試験を行った。結果は実施例 B 1 とほぼ同様であった。

## 実施例 B 18 ~ B 19

実施例 B 5 において、ヒドロキシルアミンの代りにヒドラジン 0.5% 水溶液 500 重量部又は水素化硼素ナトリウム 0.5% 懸濁液 500 重量部を用いた以外は実施例 B 5 と同様にして試験布を得、実施例 B 1 と同様にして抗菌試験を行った。結果はいずれの場合も実施例 B 5 とほぼ同様であった。

## 実施例 B 20

スルホネート基を有するカチオン染料可染型ポリエステル布

(標準染色温度 105℃) 100重量部を、硝酸銀0.05部を含有している水2500重量部に浸し、攪拌しながら加熱し沸騰させた。更に20分間攪拌を行った後、冷却し、処理布を水で洗浄してから乾燥させると、銀スルホネート基を有するポリエステル布が得られた。このポリエステル布について原子吸光法で銀含量を測定したところ、301ppmの銀が認められた。また、このポリエステル布を実施例B9と同様にして30回洗濯を行った後のポリエステル布中の銀含量は290ppmであった。未洗濯のポリエステル布、30回洗濯後のポリエステル布について、実施例B1と同様にして抗菌性の評価を行った結果、未洗濯ポリエステルからの抽出液には、135個/ml、30回洗濯後のポリエステルの抽出液には、118個/mlの菌が検出された。一方、銀を含まない無処理の対照布の抽出液からは、 $7 \times 10^8$  個/mlの菌が検出された。

#### 実施例 B 21

カチオン染料可染型ポリエステル布 (標準染色温度 120℃) 100重量部を、硝酸銀 0.063重量部を含有している100ppm酢酸水溶液 (pH=3.8) 1500重量部に浸し、攪拌しながら加圧下 120℃に昇温した。120℃で1hr拡販した後冷却を行い、充分に水

洗し、乾燥して、銀スルホネート基を有するポリエステル布を得た。このポリエステル布の銀含量は、344ppmであった。

#### 実施例 B 22

実施例 B 21と同様にして、硝酸銀 0.063重量部を含有している100ppm酢酸水溶液1500重量部の代りに硝酸銀 0.063重量部を含有している水 (pH=6.5)1500重量部を用いて処理を行い、銀スルホネート基を有するポリエステル布を得た。このポリエステル布中の銀含量は、354ppmであった。

実施例 B 21および実施例 B 22で得たポリエステル布はいずれも実施例 B 20と同様の抗菌効果を示した。

#### 実施例 B 23

実施例 B 21及び実施例 B 22で得たポリエステル布について未処理ポリエステル布との色差を色差計を用いて測定した。結果を表 B 5 に示す。

表 B 5

	酢酸濃度 (ppm)	pH	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$
実施例 B 21	100	3.8	-0.26	0.31	0.17
実施例 B 22	0	6.5	-2.68	0.70	3.96

上記、表 B 5 中  $\Delta L$  ,  $\Delta a$  ,  $\Delta b$  はそれぞれ、未処理ポリエステル布からの明度の差、色相の差、彩度の差を表わす。

表 B 5 で示した結果から明らかなように、実施例 B 21 で得たポリエステル布は色調において未処理ポリエステル布とほとんど変わらないが、実施例 B 22 で得たポリエステル布では、未処理ポリエステル布に比べ明度が減少しており、 $\Delta a$  ,  $\Delta b$  共に大きな値となっている。実施例 B 21 と B 22 における結果の差は、処理溶液中の pH に起因しており、白色のポリエステル布など特に着色が問題となる場合には、pH を調整して酸性水溶液で反応を行うことにより、色調変化のない抗菌性ポリエステル布を得ることができる。

#### 実施例 B 24

スルホネート基を有するカチオン染料可染型ポリエステルジャージ 120 重量部を、先ずカチオン染料カヤクリルレッド GL 0.3 重量部を用い、120℃で赤色に染めた。尚、浴比は 1 : 30 であった。

次に、赤色に染め上った布を、0.2 重量部の硝酸銀を含む水 1200 重量部に浸し、徐々に加温して沸点で 30 分保った。その後、熱湯で充分洗浄してから乾燥すると、銀-スルホネート基を有

するポリエステルが得られた。

このように処理したポリエステルは、同様に *Staphylococcus aureus* や *Klebsiella pneumoniae* に対して、強い抗菌性を有していた。

#### 実施例 B 25

実施例 B 5 で得た、銀の微粒子が付着したカチオン染料可染型ポリエステル布 35 重量部を、カチオン染料カヤクリルライトブルー 4 G S L 0.07 重量部を溶解している水 400 重量部に入れた。耐圧容器中で 120℃ に昇温し、40 分間保ち染色を行った。冷却後、染色布を取り出し、十分に水洗すると青色に染まったポリエステル布が得られ、且つ抗菌性は保持されていた。

#### 実施例 B 26

実施例 B 1 において、カチオン染料可染型ポリエステル布の代わりにスルホネート基を有するポリエステル樹脂粒子を用い、他は実施例 B 1 と同様にして、処理を行った。得られた粒子状のポリエステル樹脂は、実施例 B 1 と同様の抗菌効果を示した。

#### 産業上の利用可能性

本発明の抗菌性 C D F R は、銀の付着又は結合量が従来のものに比べ極めて少ないにもかかわらず、強い抗菌効果を示し、



又、洗濯堅牢度も優れている。又、本発明の抗菌性 C D F R は、安全性が高く、焼却時などにも、抗菌性付与に起因する有害物質を発生することがない。更に、本発明の抗菌性 C D F R は皮膚に対する刺激性が極めて少なく、衣料等の皮膚に接触するような用途においても好適に使用できる。

又、本発明によれば、スルホン酸基及び／又はスルホネート基を有する P A N 及び C D P E T 又はそれらを混紡、あるいは交織した繊維に、手軽に経済的に抗菌性を付与することができ、銀の付着又は結合による繊維又は樹脂の着色という問題もほとんどない。

## 請 求 の 範 囲

1. 銀スルホネートの形で銀を 1～1000ppm 含有する抗菌性のポリアクリロニトリル又はポリエステル繊維又は樹脂。
2. 銀の含有量が10～1000ppmである、請求項1の繊維又は樹脂。
3. 構造中にスルホン酸基及び／又はスルホネート基を有するポリアクリロニトリル又はポリエステルの繊維又は樹脂に、水中で水溶性銀化合物を反応させるに際して、ポリアクリロニトリル又はポリエステルのガラス転移温度以上の温度で反応を行うことを特徴とする抗菌性のポリアクリロニトリル又はポリエステルの繊維又は樹脂の製造方法。
4. 構造中にスルホン酸基及び／又はスルホネート基を有するポリアクリロニトリル又はポリエステルの繊維又は樹脂に、水中で水溶性銀化合物をポリアクリロニトリル又はポリエステルのガラス転移温度以上の温度で反応させ、次いで還元剤で処理することを特徴とする抗菌性のポリアクリロニトリル又はポリエステルの繊維又は樹脂の製造方法。
5. ポリアクリロニトリル又はポリエステルの繊維又は樹脂に水中で水溶性銀化合物を反応させる際に、水溶液のpHを5以下

とすることを特徴とする請求項 3 又は 4 の製造方法。

6. 繊維又は樹脂がポリアクリロニトリルであり、繊維又は樹脂に水中で水溶性銀化合物を反応させる際の反応温度がポリアクリロニトリルのガラス転移温度以上である請求項 3, 4 又は 5 の製造方法。

7. 反応温度がガラス転移温度～100℃である請求項 6 の製造方法。

8. 繊維又は樹脂がポリエステルであり、繊維又は樹脂に水中で水溶性銀化合物を反応させる際の反応温度がポリエステルのガラス転移温度以上である請求項 3, 4 又は 5 の製造方法。

9. 反応温度が 90～140℃である請求項 8 の製造方法。

10. 水溶性銀化合物が硝酸銀、弗化銀、過塩素酸銀、硫酸銀、乳酸銀、テトラフルオロ硼酸銀及び酢酸銀から選ばれた化合物である請求項 3～9 のいずれかの項の製造方法。

11. 請求項 3～10 のいずれかの項に記載の方法で得られる抗菌性のポリアクリロニトリル又はポリエステルの繊維又は樹脂。

12. 銀の含有量が 1～1000ppm である請求項 11 の繊維又は樹脂。

13. 銀の含有量が 10～1000ppm である請求項 11 の繊維又は樹脂。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/00299

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup> According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl <sup>5</sup> D06M11/83, D01F6/38		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	D06M11/00 - 11/84, D06M23/00, D01F6/38	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
Kokai Jitsuyo Shinan Koho      1975 - 1990		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	JP, A, 52-92000 (Toray Industries, Inc.), 2 August 1977 (02. 08. 77), (Family: none)	1, 2, 11 - 13
X	JP, A, 56-148965 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 18 November 1981 (18. 11. 81), (Family: none)	1, 2, 11 - 13
Y	JP, A, 52-92000 (Toray Industries, Inc.), 2 August 1977 (02. 08. 77), (Family: none)	3 - 10
Y	JP, A, 56-148965 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 18 November 1981 (18. 11. 81), (Family: none)	3 - 10
Y	JP, A, 55-137210 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 October 1980 (25. 10. 80), (Family: none)	1 - 13
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
May 8, 1990 (08. 05. 90)		May 21, 1990 (21. 05. 90)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A JP, A, 58-169519 (Hoechst A.G.),  
6 October 1983 (06. 10. 83)  
& EP, B1, 89593 & DE, A, 3209796  
& DK, A, 8301239 & US, A, 4507257

1 - 13

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE <sup>1</sup>

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers ..... because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claim numbers ..... because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claim numbers ..... because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING <sup>2</sup>

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

## Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. D06M11/83, D01F6/38		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	D06M11/00-11/84, D06M23/00, D01F6/38	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国公開実用新案公報 1975-1990年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, A, 52-92000 (東レ株式会社), 2. 8月. 1977 (02. 08. 77), (ファミリーなし)	1, 2 11-13
X	JP, A, 56-148965 (三菱レイヨン株式会社), 18. 11月. 1981 (18. 11. 81), (ファミリーなし)	1, 2 11-13
Y	JP, A, 52-92000 (東レ株式会社), 2. 8月. 1977 (02. 08. 77), (ファミリーなし)	3-10
Y	JP, A, 56-148965 (三菱レイヨン株式会社), 18. 11月. 1981 (18. 11. 81), (ファミリーなし)	3-10
Y	JP, A, 55-137210 (三菱レイヨン株式会社), 25. 10月. 1980 (25. 10. 80), (ファミリーなし)	1-13
A	JP, A, 58-169519 (ヘキスト・アクチェンゲゼル	1-13
<p>*引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 証 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
08. 05. 90	21. 05. 90	
国際調査機関	権限のある職員	4 L 8 5 2 1
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	田 口 昌 浩 ㊦

## 第2ページから続く情報

(Ⅱ欄の続き)

シャフト),

6. 10月. 1983 (06. 10. 83)

&amp; EP, B1, 89593 &amp; DE, A, 3209796

&amp; DK, A, 8301239 &amp; US, A, 4507257

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲 \_\_\_\_\_
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲 \_\_\_\_\_
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**